CANMET

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

RAPPORT 83-4F

UNE ÉVALUATION DE DEUX MÉTHODES POUR DÉTERMINER LA TENEUR EN INDIUM DANS LES MINERAIS, LES CONCENTRÉS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT DU ZINC, SOIT LA SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE ET D'ABSORPTION ATOMIQUE À LA FLAMME

ELSIE M. DONALDSON

NOV 22 1984
MICROMEDIA

PROGRAMME DE RECHERCHES SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES

MARS 1983

24 pp

Energy, Mines and Resources Canada
Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

85-0533/

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1984

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste au:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, Canada, K1A 0S9

N° de catalogue M38-13/83-4F
ISBN 0-660-91284-8

Canada: 3,00$
à l'étranger: 3,60$

Prix sujet à changement sans avis préalable
Available in English

UNE ÉVALUATION DE DEUX MÉTHODES POUR DÉTERMINER LA TENEUR EN INDIUM DANS LES MINERAIS, LES CONCENTRÉS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT DU ZINC, SOIT LA SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE ET D'ABSORPTION ATOMIQUE À LA FLAMME

par

Elsie M. Donaldson[a]

RÉSUMÉ

On a évalué deux méthodes pour la détermination de faibles quantités d'indium dans les minerais, les concentrés et les produits de traitement du zinc. La méthode exigeant la séparation de l'indium des éléments de la matrice par extraction à l'acétate n-butyle sous forme de bromure, a donné des résultats plus précis et plus exacts que la méthode basée sur la coprécipitation de l'indium avec l'oxyde ferrique hydraté. Pour les petites quantités d'indium, une analyse complétée par émission atomique à la flamme donne plus de précision et d'exactitude que celle par absorption atomique. Les effets positifs de l'aluminium pour la détermination de l'indium par spectrophotométrie d'émission atomique et d'absorption atomique à la flamme en milieu acide (acides nitrique et chlorhydrique) ont été étudiés et on propose un mécanisme possible pour expliquer le comportement anormal observé en l'absence ou en présence de potassium pour supprimer l'ionisation.

---

[a]Chercheur scientifique, Recherche - Projets spéciaux, Laboratoires des sciences minérales, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa.

AN EVALUATION OF TWO METHODS FOR THE DETERMINATION OF INDIUM IN ORES, CONCENTRATES AND ZINC PROCESSING PRODUCTS BY FLAME ATOMIC-EMISSION AND FLAME ATOMIC-ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

by

Elsie M. Donaldson*

ABSTRACT

Two methods for the determination of small amounts of indium in ores, concentrates and zinc processing products have been evaluated. A method involving the separation of indium from matrix elements by n-butyl acetate extraction as the bromide yields more accurate and precise results than a method based on the coprecipitation of indium with hydrous ferric oxide. For small amounts of indium, a flame atomic-emission finish gives greater accuracy and precision than an atomic-absorption finish. The enhancing effects of aluminum on the determination of indium by both flame atomic-emission and atomic-absorption spectrophotometry in nitric and hydrochloric acid media have been studied and a possible mechanism is proposed to explain the anomalous behaviour observed in the absence and presence of potassium as an ionization suppressant.

---

*Research Scientist, Research - Special Projects, Mineral Sciences Laboratories, Energy, Mines and Resources, Canada, Ottawa.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	ii
INTRODUCTION	1
PARTIE EXPÉRIMENTALE	2
Appareillage	2
Réactifs	2
Sélection des matières types et des autres matières	3
Mode opératoire utilisé pour la décomposition de l'échantillon	3
Méthode de coprécipitation avec du fer	3
Solutions étalons	3
Mode opératoire	3
Méthode d'extraction	4
Solutions étalons	4
Mode opératoire	4
RÉSULTATS ET ANALYSE	5
Mise au point de la méthode de séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer - SEAF	5
Étude de l'interférence de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SEAF et SAAF	6
Élimination de l'interférence de l'aluminium dans le dosage de l'indium par SEAF	10
Effets d'autres éléments sur le dosage de l'indium par SEAF après séparation par coprécipitation avec du fer	11
Application des méthodes de séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer et par extraction à des matières types du PCMR et à des produits du traitement du zinc	11
Comparaison des résultats obtenus dans le dosage de l'indium par SEAF et SAAF	15
CONCLUSIONS	15
RÉFÉRENCES	17

TABLEAUX

N°		
1.	Réglages de l'instrument	2
2.	Effet de divers ions sur le dosage par SEAF de l'indium en milieu nitrique	12
3.	Résultats obtenus par SEAF pour des minerais et concentrés de zinc du PCMR et pour des produits du traitement du zinc par les méthodes de séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer et par extraction	13
4.	Résultats obtenus par SEAF pour des minerais et concentrés PCMR par des méthodes de séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer et par extraction	14
5.	Comparaison des dosages de l'indium par SEAF et SAAF	15

TABLE DES MATIÈRES (suite)

N°		Page
6.	Précisions au sujet des dosages de l'indium par SEAF et SAAF après séparation par extraction	16

FIGURES

1.	Effets du potassium, du fer (III) et de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SEAF	6
2.	Effet de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SEAF en milieu nitrique	7
3.	(a) et (b) - Effet de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SAAF en milieu nitrique	8
4.	Effet de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SEAF en milieu chlorhydrique	9
5.	Effet de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SAAF en milieu chlorhydrique	9

INTRODUCTION

Un projet à long terme actuellement en cours de réalisation au CANMET comprend une étude du comportement, de la forme et de la distribution de l'argent dans des procédés hydrométallurgiques classiques destinés à récupérer le zinc métallique des minerais et concentrés de zinc. L'objectif de ce projet est d'augmenter la récupération de l'argent dans les usines canadiennes de zinc. Parce que l'indium, qui est également un sous-produit précieux, influence le comportement de l'argent dans le circuit du zinc, une méthode fiable et raisonnablement simple et rapide est nécessaire pour le dosage des petites et moyennes quantités de l'indium dans les minerais et concentrés de zinc et les produits de traitement du zinc.

Ces dernières années, la méthode utilisée le plus souvent au CANMET pour le dosage de l'indium dans les matières types étudiées pour le Programme canadien des matériaux de référence (PCMR) comprend comme étape finale un dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme (SAAF) après séparation des éléments de la matrice de l'indium à l'état de bromure par extraction à l'acétate de n-butyle dans l'acide bromhydrique 5 M. L'indium est ensuite extrait par l'eau et préconcentré par évaporation avant l'étape du dosage (1). Des méthodes semblables comportant comme étape finale soit un dosage par SAAF, soit un dosage par spectrophotométrie d'émission atomique à la flamme (SEAF) appliqué directement à l'extrait ou, finalement, à une solution aqueuse de l'indium, ont été mentionnées dans la documentation (2-8). Récemment, des méthodes d'extraction - SAAF basées sur la chélatation [cynnamoylphénylhydroxylamine (9), xanthate de potassium (10), diéthyldithiocarbamate de sodium et autres dithiocarbamates (11), bis (2-éthylhexyl) phosphate d'hydrogène et bis (2-éthylhexyl) dithiophosphate d'hydrogène (12)] et des systèmes d'extraction à l'iode-amine par association d'ions (13) ont également été appliqués à des minerais et à d'autres matières. Toutefois, à cause de leur manque de sélectivité, aucune de ces méthodes n'était considérée comme étant plus avantageuse pour le dosage de l'indium dans les matières étudiées que la méthode d'extraction au bromure. Plusieurs chercheurs ont décrit des méthodes de SAAF ou de SEAF comprenant la séparation préliminaire de l'indium du zinc, du cuivre et d'autres éléments de la matrice par coprécipitation avec l'oxyde ferrique hydraté en milieu ammoniacal, suivie par la séparation de l'indium du fer et des autres éléments coprécipités par extraction à l'état de l'iodure ou de bromure (6-8). Selon ces méthodes, l'indium est finalement dosé par injection dans la flamme soit de l'extrait, soit de la solution aqueuse obtenue après une étape d'extraction appropriée. Toutefois, une étape de coprécipitation avec du fer avec un dosage par SEAF a été appliquée à des boues de fer ou du fer aggloméré (14). L'applicabilité de cette méthode a été examinée dans la présente étude parce qu'on pensait qu'une méthode comprenant la coprécipitation de l'indium avec le fer (III) serait probablement plus rapide que la méthode d'extraction du bromure utilisée au CANMET (1) et pourrait être avantageuse dans les travaux ordinaires au cours desquels un grand nombre d'échantillons doivent être analysés. La méthode d'extraction du bromure était également évaluée parce que l'étape finale de préconcentration permet de l'appliquer à des échantillons contenant des quantités d'indium de l'ordre du microgramme. Dans cette étude, le dosage final par SEAF a été étudié de façon plus approfondie que l'étape finale par SAAF parce que, dans une flamme oxyde nitreux-acétylène, la SEAF est environ 25 fois plus sensible que la SAAF dans une flamme air-acéthylène (15). Pendant l'étude de la méthode d'extraction, on n'a pas essayé de doser l'indium par atomisation directe de l'extrait à l'acétate de n-butyle parce que les solutions étalons aqueuses sont habituellement plus stables, plus faciles à préparer et beaucoup plus pratiques à utiliser, particulièrement pour les travaux ordinaires. Certains résultats obtenus par SEAF sont comparés avec les résultats obtenus par SAAF.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

APPAREILLAGE

Un spectrophotomètre Varian-Techtron modèle AA6, équipé d'un modulateur du champ lumineux, d'un brûleur oxyde nitreux-acétylène à écoulement laminaire de 6 cm, d'un brûleur air-acétylène à écoulement laminaire de 10 cm et d'une lampe à cathode creuse à l'indium était utilisé dans les conditions indiquées dans le tableau 1. Pour les dosages par SEAF, des solutions étalons contenant 0-2 ou 0-3 µg de l'indium/mL pour des émissions comprises entre 0 et 100% ont été faites avec de l'eau distillée et la solution étalon appropriée.

Tableau 1 - Réglages de l'instrument

Paramètres	SEAF		SAAF	
	N_2O-C_2H_2	Air-C_2H_2	N_2O-C_2H_2	Air-C_2H_2
Longueur d'onde (nm)	451,1	451,1	303,9	303,9
Courant pour la lampe (mA)	-	-	5	5
Passe-bande spectral (nm)	0,1	0,1	0,2	0,2
Hauteur du brûleur (mm)	15	10	6	8
Lecture du débitmètre d'acétylène	6,5 (~8,5 L/min)	2,5 (1,7 L/min)	6,5 (~8,5 L/min)	2,0 (1,5 L/min)
Lecture du débitmètre d'oxyde nitreux	6,25 (~8,5 L/min)	-	6,25 (~8,5 L/min)	-
Lecture du débitmètre d'air	-	6,5 (11,5 L/min)	-	6,5 (11,5 L/min)
Flamme	0,5 cm plume rouge	Oxydante	Oxydante	Oxydante
Débit d'aspiration (mL/min)	8	8	8	8

RÉACTIFS

Solution étalon de l'indium à 1000 µg/mL. De l'indium métallique pur (0,5000 g) était dissous en chauffant légèrement dans 20 mL d'acide nitrique à 50% et la solution obtenue était diluée à 500 mL avec de l'eau. Une solution à 100 µg/mL contenant environ 0,5% en volume d'acide nitrique était préparée en diluant 20 mL de la solution mère et 1 mL d'acide nitrique concentré à 200 mL avec de l'eau. Une solution à 10 µg/mL était préparée en diluant 10 mL de la solution à 100 µg/mL à 100 mL avec de l'eau.

Solution d'aluminium (10 000 µg/mL) et de potassium (20 000 µg/mL). Du sel monohydraté [140 g de $Al(NO_3)_3.9H_2O$] et 51,7 g de nitrate de potassium étaient dissous dans environ 800 mL d'eau et la solution était diluée à 1 L.

Solution de nitrate de fer (III) à 10 mg de fer/mL. 72,3 g de nitrate ferrique monohydraté ($(NO_3)_3.9H_2O$ étaient dissous dans environ 300 mL d'eau chaude contenant 5 mL d'acide nitrique concentré; la solution était refroidie et diluée à 1 L avec de l'eau.

Solution à 20% en volume de brome dans du tétrachlorure de carbone. Environ 20 mL de brome étaient mélangés avec 80 mL de tétrachlorure de carbone dans une bouteille fermée par un bouchon en verre.

Acide bromhydrique 5M. Environ 570 mL d'acide bromhydrique concentré (8,8 M) étaient dilués à 1 L avec de l'eau.

Solution de potassium à 20 000 µg/mL. 51,7 g de nitrate de potassium étaient dissous dans l'eau et la solution était diluée à 1 L.

Acide nitrique à 1%, 20% et 50% en volume.

Acide sulfurique à 50% en volume.

Hydroxyde d'ammonium à 5% en volume.

Acétate de n-butyle à l'équilibre. Environ 200 mL de solvant de qualité réactive étaient secoués pendant environ 1 min avec un volume égal d'acide bromhydrique 5 M.

SÉLECTION DES MATIÈRES TYPES ET DES AUTRES MATIÈRES

Quatre minerais et concentrés certifiés dans le Projet canadien des matériaux de référence (PCMR) ont été choisis pour être utilisés dans cette étude parce que leur teneur en indium était connue avec précision. Quatre autres matières types du PCMR auxquelles des quantités connues d'indium étaient ajoutées, ainsi que différents produits de traitement du zinc (rebroyés et mélangés soigneusement), étaient également employés.

MODE OPÉRATOIRE UTILISÉ POUR LA DÉCOMPOSITION DE L'ÉCHANTILLON

Selon sa teneur en indium, entre 0,2 et 1 g d'échantillon broyé était placé dans un bécher[a] couvert en téflon de 400 mL avec 20 mL d'acide nitrique à 50% et 5 mL de solution de brome dans du tétrachlorure de carbone à 20% pour oxyder en sulfate le soufre et les sulfures. Le mélange était laissé au repos pendant environ 15 min, puis la solution était chauffée légèrement pour éliminer le brome et le tétrachlorure de carbone; 20 mL d'acide sulfurique à 50% et 5 mL d'acide chlorhydrique concentré étaient ajoutés et la solution était chauffée pour éliminer les oxydes d'azote. Le couvercle était retiré et les parois du bécher étaient lavées avec de l'eau, puis 5 mL d'acide fluorhydrique étaient ajoutés et la solution était évaporée jusqu'à l'apparition de vapeurs de trioxyde de soufre. Puis la solution était refroidie, 20 mL d'eau et 10 mL d'acide bromhydrique concentré étaient ajoutés et la solution était chauffée pour dissoudre les sels. La solution obtenue était transférée dans un bécher en pyrex de 400 mL puis, selon la méthode utilisée, on la laissait s'évaporer jusqu'à siccité, ou jusqu'à ce qu'environ 5 mL d'acide sulfurique restent, pour éliminer l'acide fluorhydrique et volatiliser l'arsenic, l'antimoine, l'étain et le sélénium à l'état de bromures.

MÉTHODE DE COPRÉCIPITATION AVEC DU FER

Solutions étalons

Des solutions étalons contenant respectivement 0,2, 0,4, 0,6, 1, 1,5, 2, 2,5, et 3 µg d'indium par mL étaient préparées en ajoutant les volumes nécessaires d'une solution de l'indium à 10 ou à 100 µg/mL à des fioles jaugées de 100 mL contenant 15 mL de solution de fer (III) à l'état de nitrate (10 mg/mL), 10 mL d'une solution d'aluminium (10 000 µg/mL) et de potassium (20 000 µg/mL) et 5 mL d'acide nitrique concentré. Les solutions obtenues étaient diluées à 100 mL avec de l'eau. Un blanc était préparé de la même façon. Ces solutions restaient stables pendant au moins un mois.

Mode opératoire

Après la décomposition de l'échantillon selon le mode décrit ci-dessus et l'évaporation de la solution jusqu'à environ 5 mL, environ 100 mL d'eau et 5 mL d'acide chlorhydrique concentré étaient ajoutés à la solution puis, au besoin, une quantité suffisante de solution de fer (III) à 10 mg/mL était ajoutée pour que la solution obtenue contienne environ 150 mg de fer. La solution obtenue était chauffée pour dissoudre les sels solubles puis refroidie à la température de la pièce et une quantité suffisante d'hydroxyde d'ammonium concentré était ajoutée pour précipiter le fer à l'état d'oxyde hydraté. Un excès d'environ 5 mL d'hydroxide d'ammonium était ajouté, le bécher était recouvert et la solution était mise à bouillir pendant environ 1 min pour coaguler le précipité. On laissait décanter le précipité, puis la solution était filtrée sur papier Whatman n° 541 et le bécher était lavé deux fois avec de l'hydroxide d'ammonium à 5%. Le papier et le

[a]Pour les échantillons contenant environ 1% ou moins de silice, un bécher en pyrex était utilisé et l'addition d'acide fluorhydrique était omise.

précipité étaient lavés deux fois avec de l'hydroxide d'ammonium à 5% puis une fois avec de l'eau et le précipité obtenu était retransféré avec de l'eau dans le bécher original. Après addition de 5 mL d'acide nitrique concentré, la solution était chauffée pour dissoudre le précipité et, au besoin, évaporée jusqu'à environ 50 mL. La solution obtenue était filtrée à travers le même papier filtre dans une fiole jaugée de 100 mL contenant 10 mL de solution d'aluminium à 10 000 µg/mL et de potassium à 20 000 µg/mL et le bécher était lavé deux fois avec des portions de 5-10 mL d'acide nitrique chaud à 1% puis une fois avec environ 5 mL d'eau. Le papier était lavé de la même façon puis mis au rebut, et la solution était diluée à 100 mL avec de l'eau[a].

Pour les dosages par SEAF, le spectrophotomètre était réglé à la gamme d'étalonnage appropriée et l'émission de la solution obtenue était mesurée à 451,1 nm dans une flamme d'oxyde nitreux-acétylène en forme de "plume rouge" de 0,5 cm. La teneur en indium de la solution (exprimée en µg) était calculée d'après les valeurs d'émission obtenues pour la solution et les valeurs obtenues pour les solutions étalons dont les teneurs étaient situées de part et d'autre de la teneur de l'échantillon. Cinq ou six dosages étaient faits pour chaque solution à doser et la teneur moyenne en indium observée était utilisée pour calculer la teneur en indium de l'échantillon.

Pour les dosages par SAAF, l'absorption de la solution était mesurée à 303,9 nm dans une flamme oxydante air-acétylène à l'aide d'une échelle agrandie dix fois et la teneur en indium de l'échantillon était finalement calculée par la méthode décrite ci-dessus en utilisant la valeur moyenne des teneurs observés au cours de cinq ou six dosages.

[a]Les solutions qui étaient troubles ou contenaient des matières insolubles comme le sulfate de plomb ou le dioxyde de manganèse étaient filtrées sur papier sec Whatman n° 42 avant le dosage par l'émission ou absorption.

MÉTHODE D'EXTRACTION

Solutions étalons

Des solutions étalons contenant 0,2, 0,4, 0,6, 1, 1,5, 2, 2,5 et 3 µg d'indium par mL étaient préparées en ajoutant les volumes nécessaires d'une solution d'indium à 10 ou 100 µg/mL à des fioles jaugées de 100 mL contenant 10 mL de solution de potassium à 20 000 µg/mL et 2 mL d'acide nitrique concentré. La solution obtenue était diluée à 100 mL avec de l'eau. Un blanc était préparé de la même façon. Ces solutions restaient stables pendant au moins un mois.

Mode opératoire

Après décomposition de l'échantillon selon le mode décrit ci-dessus et évaporation de la solution jusqu'à siccité, 30 mL d'acide bromhydrique concentré étaient versés dans le bécher et la solution était chauffée légèrement pour dissoudre les sels. Après refroidissement de cette solution, 3 g d'acide ascorbique étaient additionnés pour réduire le fer (III), on faisait tourner le bécher pour dissoudre le réducteur, puis la solution était filtrée sur papier Whatman n° 40 de 11 cm dans une ampoule à décantation de 125 mL portant un trait à environ 50 mL. Le bécher était lavé trois fois avec des quantités de 3 ou 4 mL d'eau, puis le papier était lavé deux fois avec environ 4 mL d'eau chaque fois et mis au rebut. Au besoin, la solution obtenue était diluée à 50 mL avec de l'eau, agitée à fond pour réduire le fer présent puis 50 mL d'acétate de n-butyle à l'équilibre étaient additionnés et l'ampoule était fermée hermétiquement et secouée pendant 2 min. Après la séparation des phases, la phase aqueuse inférieure était versée dans une deuxième ampoule à décantation de 125 mL. Pour éliminer la phase aqueuse restant dans l'alésage du robinet de la première ampoule, entre 1 et 2 mL d'acide bromhydrique 5 M contenu dans un flacon laveur étaient versés dans la première ampoule contenant l'extrait puis, sans être mélangée, la phase aqueuse obtenue était versée dans la deuxième ampoule. Le col de la première ampoule était lavé avec de l'acide bromhydrique 5 M, le liquide de lavage était versé dans la deuxième ampoule et la solu-

tion était extraite de nouveau par agitation pendant 1 min avec 25 mL d'acétate de n-butyle à l'équilibre. Après le soutirage et le rejet de la phase aqueuse, le col de la deuxième ampoule était lavé avec de l'eau, le deuxième extrait ajouté au premier et la deuxième ampoule était lavée avec de l'acétate de n-butyle non à l'équilibre contenue dans un flacon laveur. L'extrait combiné était lavé une fois par une agitation d'environ 30 s avec 5 mL d'acide bromhydrique 5 M et la solution de lavage était soutirée et rejetée. L'indium était ensuite extrait de la phase organique par une agitation de 1 min avec 20 mL d'eau, puis par plusieurs agitations de 30 s avec des portions de 20 et 10 mL d'eau. Les phases aqueuses étaient versées dans un bécher de 150 mL et le col de l'ampoule était lavé chaque fois avec de l'eau[a]. La solution obtenue était évaporée jusqu'à environ 10 mL, puis 4 mL d'acide nitrique à 50% étaient additionnés et la solution était recouverte et chauffée pour éliminer le brome et les oxydes d'azote. Après avoir retiré le couvercle, on laissait la solution s'évaporer jusqu'à siccité puis, selon la teneur en indium, une quantité suffisante de solution d'acide nitrique à 20% et de potassium à 20 000 µg/mL était additionnée pour que 1 mL de chaque solution soit présent pour chaque 10 mL de solution finale. La solution était chauffée légèrement pendant 1 ou 2 min pour dissoudre les sels, puis refroidie à la température ambiante, transférée dans une fiole jaugée de la dimension appropriée (10-200 mL) et diluée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau. L'indium de la solution obtenue était dosé par SEAF ou SAAF selon la méthode décrite ci-dessus.

RÉSULTATS ET ANALYSE

MISE AU POINT DE LA MÉTHODE DE SÉPARATION DE L'INDIUM PAR COPRÉCIPITATION AVEC DU FER-SEAF

Les détails de la méthode de coprécipitation avec le fer précédemment indiquée pour le dosage par SEAF de petites quantités d'indium dans les boues de fer et du fer aggloméré n'étaient pas disponibles parce qu'ils avaient été publiés dans une petite revue soviétique (14). De plus, aucune information sur la méthode n'était donnée dans le résumé. Certains travaux préliminaires ont été par conséquent nécessaires pour déterminer les conditions optimales requises pour l'étape de coprécipitation et pour le dosage final de l'indium par SEAF. Des recherches ont montré qu'en présence d'environ 150 mg de fer (III), jusqu'à au moins 250 µg d'indium peuvent être séparés quantitativement par coprécipitation avec l'oxyde ferrique hydraté dans un milieu ammoniacal contenant un excès d'environ 5% en volume d'hydroxide d'ammonium. Cette quantité de fer (III) a été sélectionnée pour permettre d'utiliser une masse allant jusqu'à 1 g pour des échantillons contenant jusqu'à environ 15% de fer. La présence de plus qu'environ 150 mg de fer (III) pendant l'étape de coprécipitation n'est pas pratique à cause de l'importance volumique du précipité. Parce que, finalement, on souhaitait également comparer les résultats obtenus par SEAF et SAAF, l'acide nitrique avait été choisi pour la dissolution du précipité parce qu'il interfère moins que l'acide chlorhydrique et d'autres acides dans le dosage de l'indium par SAAF (16-19). On signale aussi que l'acide chlorhydrique supprime l'absorption de l'indium par la formation de chlorure d'indium diatomique (In-Cl) dans la flamme. L'énergie de dissociation de cette molécule est suffisamment forte pour qu'elle ne se dissocie pas facilement en atomes, même dans une flamme oxyde nitreux-acétylène (18,19). On a également signalé que l'acide chlorhydrique diminue l'émission de l'indium dans les flammes à forte température (20). La figure 1 montre que l'addition d'environ 2000 µg de potassium (à l'état de nitrate) par mL à des solutions diluées de l'indium dans l'acide nitrique, comme on le recommande en SEAF et en SAAF pour supprimer l'ionisation de l'indium (15,21), cause une augmentation significative de la sensibilité de la SEAF (voir courbe b), qui est par exemple, d'environ 17% pour une teneur de 2 µg/mL après correction pour l'augmentation de la valeur de fond. La figure 1 montre également

[a]L'acétate de n-butyle utilisé pour les extractions suivant la phase organique combinée était contenu dans une grande ampoule à décantation; il était lavé une fois avec de l'eau puis était agité avec de l'acide bromhydrique 5 M pour le retour à l'équilibre.

que la présence d'environ 1500 µg de fer (III) par mL (courbe c) ne cause qu'un léger effet d'augmentation. Dans les travaux subséquents, cette erreur de dosage du fer était minimisée par l'addition de 150 mg de fer (III) (à l'état de nitrate) aux solutions étalons et de suffisamment de fer (III), au besoin, aux solutions à doser pour qu'environ 150 mg de fer soient présents pendant l'étape de coprécipitation. Bien que les courbes indiquées dans la figure 1 ne soient pas linéaires, l'erreur positive produite est essentiellement négligeable lorsque les teneurs en indium sont calculées en reliant la valeur d'émission obtenue pour la solution échantillon à la valeur d'émission obtenue pour les solutions étalons dont les teneurs sont situées de part et d'autre de la teneur de l'échantillon.

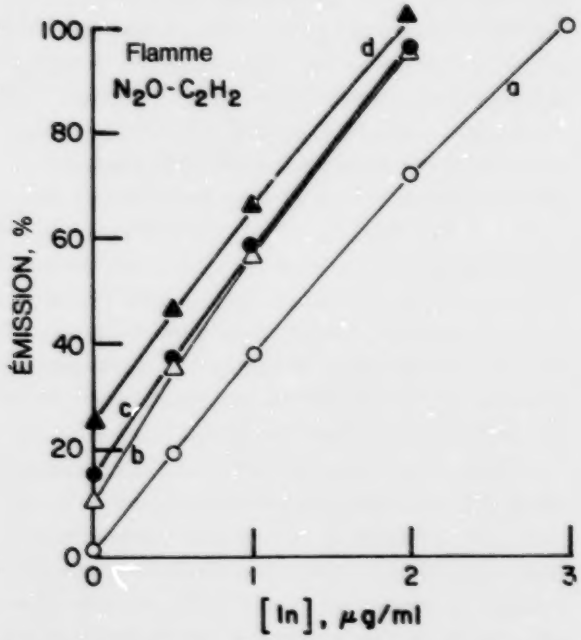

Fig. 1 - Effets du potassium, du fer (III) et de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SEAF

a - 5% HNO_3
b - 5% HNO_3 + 2000 µg K/mL
c - 5% HNO_3 + 2000 µg K/mL + 1500 µg Fe(III)/mL
d - 5% HNO_3 + 2000 µg K/mL + 1500 µg Fe(III)/mL + 1000 µg Al/mL

La valeur d'émission 0% réglée avec de l'eau distillée et celle de 100%, avec une solution d'indium à 3 µg/mL contenant 5% en volume d'acide nitrique.

ÉTUDE DE L'INTERFÉRENCE DE L'ALUMINIUM SUR LE DOSAGE DE L'INDIUM PAR SEAF ET SAAF

Des essais faits pour étudier les répercussions de différents éléments qui coprécipiteraient ou seraient fortement retenus par le précipité d'oxyde ferrique aqueux ont montré que, dans un milieu d'acide nitrique dilué, l'aluminium qui est habituellement présent dans les minerais augmente fortement l'émission de l'indium dans une flamme oxyde nitreux-acétylène (voir courbe d, fig. 1). La figure 2 montre que dans les flammes oxyde nitreux-acétylène et air-acétylène, l'effet d'augmentation de l'aluminium est considérablement plus fort en l'absence qu'en présence de potassium. Bien que la figure 2 (courbe c) montre que, pour une teneur de 10 µg/mL d'indium, 3000 µg d'aluminium par mL diminuent légèrement l'émission d'indium dans une flamme airacétylène en présence de 2000 µg de potassium par mL, cette diminution est probablement due en grande partie à des erreurs de nature instrumentale parce que, pour les cinq ou six dosages faits au cours de ces essais et dans tous les travaux subséquents, on a constaté que l'écart type des dosages de cette teneur par la SEAF était d'environ ±0,10 µg/mL. Certains autres essais faits pour aider à élucider le comportement anormal de l'aluminium [fig. 3(a) et (b)] montraient que le même effet, quoique moins important, se produit également lorsque l'indium est dosé par SAAF oxyde nitreux-acétylène et air-acétylène. Certains chercheurs avaient signalé auparavant que l'aluminium supprime l'émission de l'indium dans les flammes oxyde nitreux-acétylène (15) et oxygène-hydrogène (22), qu'il supprime l'absorption de l'indium dans les flammes air-acétylène (9,23) et l'augmente dans les flammes oxyde nitreuxacétylène (16). La forte augmentation des résultats obtenus pour l'émission (figure 2, courbe b) et l'absorption de l'indium [fig. 3(b), courbe f] dans la flamme oxyde nitreux-acétylène en l'absence de potassium semble indiquer qu'en présence d'acide nitrique, dans lequel les espèces In-O et In-NO_3 sont à l'équilibre (In-O-NO_3), l'aluminium agit comme agent de relarguage. Selon l'équation suivante:

$$\text{In-O-NO}_3 + \text{Al}^{+3} \xrightleftharpoons{\text{Al}^{+3}\text{ en excès}} \text{Al-O-NO}_3 + \text{In}$$

la réaction se déplace vers la droite en présence d'un excès d'aluminium, ce qui a pour résultat la production d'une plus forte proportion d'atomes de l'indium libres qui expliquerait les augmentations observées dans l'émission et l'absorption (24). Le plateau dans la figure 2 (courbe a) en présence du potassium et de l'augmentation subséquente avec l'augmentation de la concentration d'aluminium de la teneur apparente en indium des solutions dosées semble indiquer la formation, dans la flamme, d'espèces stables potassium-aluminium comme l'aluminate de potassium $KAlO_2$. Pour former ce composé, la quantité de potassium (200 mg) présente dans les solutions dosées doit réagir avec 138 mg d'aluminium, ce qui correspond à une concentration de 1380 µg/mL dans la solution finale. Par conséquent, comme le montre la courbe a, l'interférence de l'aluminium devrait augmenter à des concentrations supérieures à environ 1400 µg/mL. Dans les dosages par SAAF, la formation de l'aluminate de potassium est également indiquée [fig. 3(b), courbe e] par l'élimination de l'interférence de l'aluminium dans la flamme d'oxyde nitreux-acétylène lorsque les solutions dosées contenaient 2000 µg de potassium par mL. La diminution dans l'émission (figure 2) et l'absorption [fig. 3(a) et (b)] en présence de potassium peut être causée par une réaction de recombinaison entre l'indium et l'oxygène formée par décomposition thermique du nitrate de potassium dans la flamme (25). Les différences dans l'importance des effets de l'aluminium en présence et en l'absence de potassium dans les dosages par SEAF et SAAF de l'indium dans les flammes air-acétylène et d'oxyde nitreux-acétylène sont en grande partie causées par des différences de la température de la flamme. Dans la spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme, les effets de l'interférence sont habituellement moins forts dans la flamme oxyde nitreux-acétylène, qui est plus chaude, que dans une flamme air-acétylène, [voir courbe e, fig. 3(b) et courbes a et c, fig. 3(a)], parce que les composés interéléments sont plus facilement dissociés dans la flamme plus chaude.

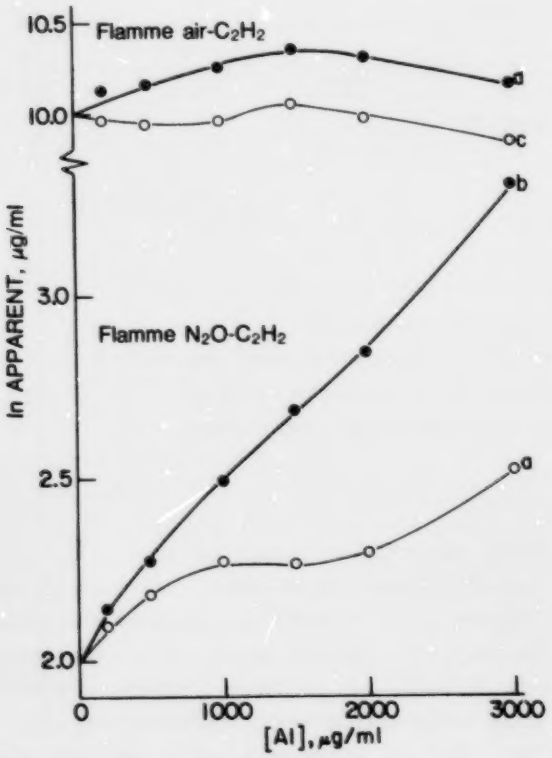

Fig. 2 - Effet de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SEAF en milieu nitrique

a et c - 2000 µg K/mL dans les solutions à doser et étalons

b et d - pas de K dans les solutions à doser et étalons

Toutes les solutions contenaient 5% d'acide nitrique en volume.

Toutefois, le plus fort effet d'augmentation de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SAAF dans la flamme oxyde nitreux-acétylène [courbe f, fig. 3(b)] en l'absence de potassium, par comparaison avec le même effet dans la flamme air-acétylène [courbe d, fig. 3(a)], est probablement dû à ce que les composés d'Al-O sont plus facilement dissociés dans la flamme plus chaude (21), ce qui a pour résultat la production de plus nombreux atomes d'aluminium libres et, ensuite, la formation de plus nombreux atomes d'indium libres. Dans la spectrophotométrie d'émission atomique à la flamme, les effets d'interférence sont habituellement plus forts dans les flammes plus chaudes parce qu'un plus grand nombre d'atomes sont excités et interagissent entre eux (24).

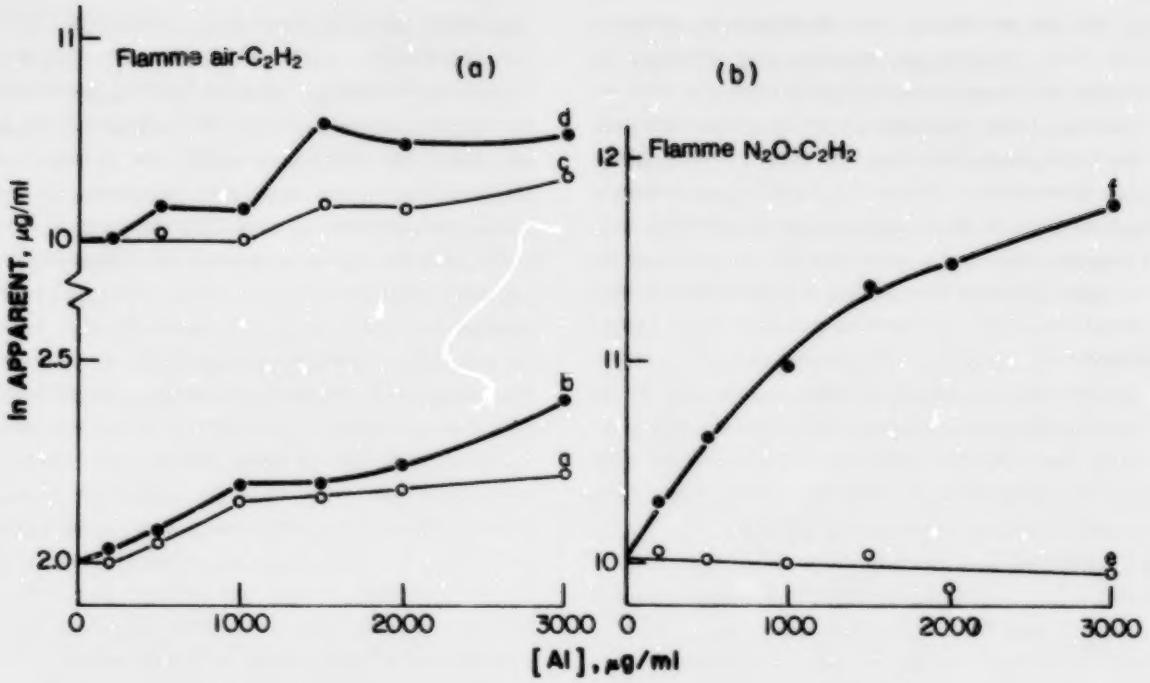

Fig. 3a et b - Effet de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SAAF en milieu nitrique

a, c et e - 2000 µg K/mL dans les solutions dosées et étalons

b, d et f - pas de K dans les solutions dosées et étalons

Toutes les solutions contenaient 5% d'acide nitrique en volume. Une échelle agrandie cinq fois était utilisée pour les dosages de 10 µg/mL d'indium: cette échelle etait dix fois plus grande pour les dosages de 2 µ/mL.

Dans un article très récent, Bernal et al. (26) ont indiqué que l'aluminium supprime une faible partie de l'absorption de l'indium dans l'acide chlorhydrique dilué dans les flammes air-acétylène et oxyde nitreux-acétylène et augmente fortement l'émission de l'indium dans ces deux flammes. Pour déterminer si l'utilisation d'un milieu chlorhydrique peut être avantageux, particulièrement dans le cas d'un dosage par SAAF après la séparation de l'indium par coprécipitation avec le fer (III), l'effet de l'aluminium (à l'état de chlorure) a été étudié en milieu chlorhydrique dans les conditions utilisées pour étudier son effet en milieu nitrique. Les figures 4 et 5 montrent que, sauf pour la SAAF dans une flamme air-acétylène (fig. 5, courbe c), les résultats obtenus en présence d'aluminium et en l'absence et en présence de potassium sont semblables à ceux qui sont obtenus en milieu nitrique. Le plateau de la figure 5 (courbe a) semble encore indiquer la formation d'aluminate de potassium. Bien que la courbe c montre que, pour une dose de 10 µg/mL d'indium, la présence d'aluminium et de potassium supprime l'absorption de l'indium, certains essais additionnels ont montré que, dans les cas d'un dosage de 2 µg/mL, des augmentations d'environ 11% et 6% respectivement étaient obtenues en l'absence et en présence de 2000 µg de potassium par mL pour des solutions contenant 3000 µg d'aluminium par mL. La raison de ce

phénomène n'apparaît pas immédiatement mais il pourrait expliquer les résultats contradictoires signalés par des chercheurs précédents qui ont étudié différentes doses de l'indium dans divers milieux acides (9, 15, 16, 22, 23).

Les figures 2 à 5 montrent que, pour la SEAF et la SAAF, le potassium est plus efficace pour éliminer ou minimiser l'interférence de l'aluminium en milieu nitrique qu'en milieu chlorhydrique, ce qui apparaît plus facilement pour les flammes d'oxyde nitreux-acétylène en comparant la courbe a de la figure 2 avec la courbe a de la figure 4 et la courbe e de la figure 3(b) avec la courbe a de la figure 5. La raison la plus probable de ce phénomène est que la proportion de molécules d'oxygène dans la flamme en milieu nitrique est plus forte qu'en milieu chlorhydrique et qu'il se forme une plus grande quantité d'espèces aluminate de potassium dans la flamme. L'effet d'augmentation de l'aluminium est par conséquent diminué dans une plus grande mesure en milieu nitrique qu'en milieu chlorhydrique. Cer-

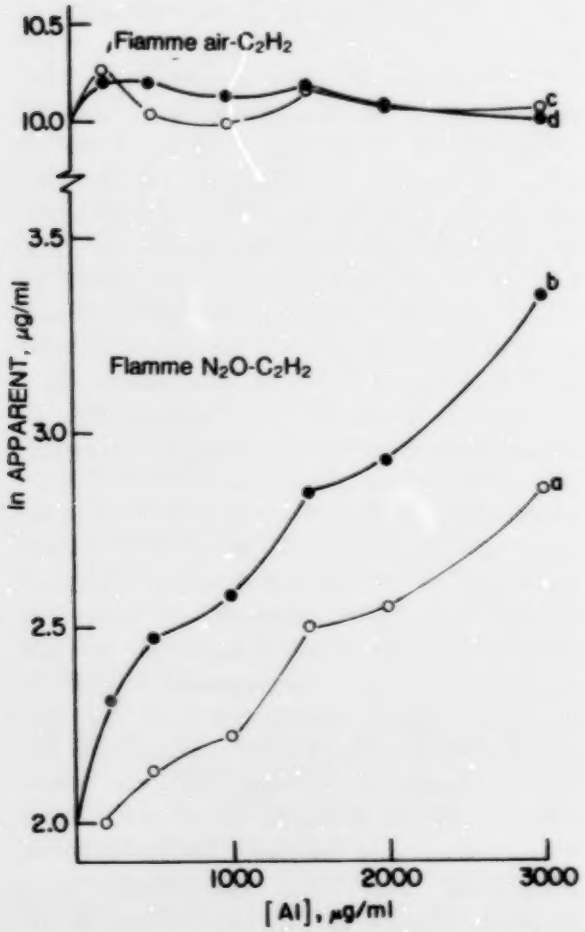

Fig. 4 - Effet de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SEAF en milieu chlorhydrique

a et c - 2000 µg K/mL dans les solutions à doser et étalons

b et d - pas de K dans les solutions à doser et étalons

Toutes les solutions contenaient 10% en volume acide chlorhydrique

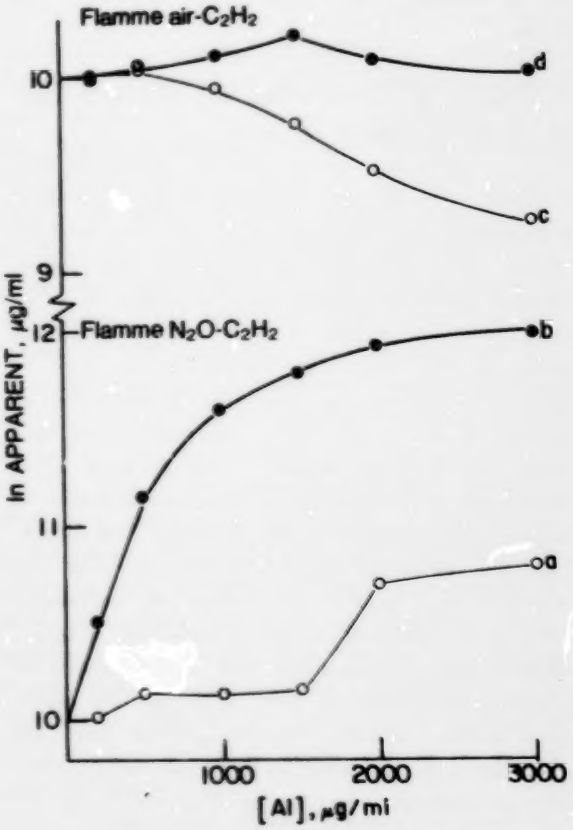

Fig. 5 - Effet de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SEAF en milieu chlorhydrique

a et c - 2000 µg K/mL présente dans les solutions dosées et étalons

b et d - K absent dans les solutions dosées et étalons

Toutes les solutions contenaient 10% en volume d'acide chlorhydrique. Une échelle cinq fois plus grande était utilisée.

taines des courbes montrées dans les figures 2 à 5 [particulièrement les courbes c et d des figures 2 et 4, la courbe e de la figure 3(b) et la courbe d de la figure 5] ne sont pas strictement reproductibles à cause d'erreurs instrumentales dans les dosages de 10 µg/mL d'indium par SEAF et SAAF qui présentent des écarts types d'environ ±0,1 et ±0,2 µg/mL respectivement pour cinq ou six dosages. Toutefois, elles ont été incluses pour permettre de les comparer et de montrer les différences d'ordre de grandeur des erreurs observées en présence d'aluminium et en l'absence et en présence de potassium dans différentes conditions de flamme.

ÉLIMINATION DE L'INTERFÉRENCE DE L'ALUMINIUM DANS LE DOSAGE DE L'INDIUM PAR SEAF

Parce que les minerais et concentrés contiennent souvent une quantité assez importante d'aluminium, il fallait utiliser une méthode simple pour éliminer ou minimiser son interférence, particulièrement dans le dosage de l'indium dans une flamme d'oxyde nitreux-acétylène après sa séparation par coprécipitation avec le fer (III), qui est plus sensible. Comme le recommandent Bernal et al. (26), l'utilisation du lanthane (à l'état de chlorure) pour éliminer l'interférence de l'aluminium et d'autres éléments en milieu chlorhydrique a été étudiée. Toutefois, bien que les essais montraient que, pour une dose d'indium de 5 µg/mL en l'absence de potassium, 5000 µg de lanthane par mL éliminaient l'interférence dans le dosage par SEAF de concentrations d'aluminium atteignant 3000 µg par mL, des résultats élevés étaient encore obtenus pour des doses de l'indium inférieures à environ 2 µg/mL, même en présence de 1000 µg d'aluminium par mL. De plus, l'utilisation du lanthane n'est pas possible dans la SEAF parce qu'elle cause de fortes émissions de fond. L'utilisation du magnésium (à l'état de chlorure) en milieu chlorhydrique (17) a été également étudiée, mais on a constaté qu'elle était inefficace en SEAF. L'utilisation du lanthane (à l'état de nitrate) en milieu nitrique était également inefficace. Dans ce milieu, l'addition de lanthane en présence de potassium et d'aluminium cause une importante diminution de l'émission de l'indium dans la flamme d'oxyde nitreux-acétylène. Bien que certains essais additionnels aient montré que, dans les dosages par SAAF en milieu chlorhydrique entre 2000 et 5000 µg de lanthane par mL et entre 2000 et 4000 µg de magnésium par mL éliminent l'interférence de 3000 µg d'aluminium par mL dans les solutions contenant 5 µg d'indium par mL, l'interférence n'était pas complètement éliminée pour des doses d'indium inférieures ou égales à ($\leq$2 µg/mL). Dans ces conditions, la présence de 1000 µg d'aluminium par mL donnait des resultats élevés.

La figure 2 (courbe a) montre qu'en présence de 2000 µg de potassium par mL, l'effet de l'aluminium sur le dosage de l'indium par SEAF en milieu nitrique est raisonnablement constant pour des concentrations d'environ 1000 à 1500 µg/mL. La figure 3(a) (courbe a) montre que, pour une dose de 2 µg/mL d'indium, le même effet se produit lorsque l'indium est dosé par SAAF dans une flamme air-acétylène, ce qui semble indiquer que l'interférence de l'aluminium, particulièrement dans un dosage par SEAF, pourrait être en grande partie minimisée par l'addition d'environ 1000 µg d'aluminium par mL comme tampon spectroscopique pour les solutions à doser et étalons, de sorte que les variations de la concentration d'aluminium de différents échantillons n'influenceraient pas significativement le dosage de l'indium (21). Le tableau 2 montre que dans ces conditions et lorsque les solutions à doser et étalons contiennent environ 1500 µg de fer (III) par mL et 5% en volume d'acide nitrique, l'erreur dans le dosage de l'indium par SEAF serait d'environ +5% pour un dosage de 1,5 µg/mL lorsque l'échantillon dosé contient environ 25-50 mg d'aluminium. Pour cette concentration, on a également constaté que la concentration de fer (III) de la solution échantillon finale peut varier entre environ 500 et 2000 µg/mL sans produire une erreur plus forte que ±2,5-3% dans le résultat. Comme on l'a montré plus tard, l'ordre de grandeur de cette valeur n'est qu'environ le double de l'ordre de grandeur de la précision du dosage par SEAF. La largeur de cette plage admissible de concentrations de fer constitue un avan-

tage lorsque la concentration de fer de l'échantillon n'est pas connue avec précision.

EFFETS D'AUTRES ÉLÉMENTS SUR LE DOSAGE DE L'INDIUM PAR SEAF APRÈS SÉPARATION PAR COPRÉCIPITATION AVEC DU FER

Le tableau 2 montre qu'en présence d'aluminium, des quantités de l'ordre du milligramme de titane et de vanadium augmentent l'émission de l'indium dans la flamme d'oxyde nitreux-acétylène. Les mêmes effets se produisent en l'absence d'aluminium. Toutefois, des quantités relativement fortes de manganèse (II), bismuth, plomb, calcium, nickel (II), cuivre (II), cobalt, zinc, molybdène (VI) et tungstène (VI) peuvent être présentes pendant l'étape de coprécipitation sans causer d'erreurs appréciables dans les résultats. Les effets du titane et du vanadium n'ont pas été étudiés de façon approfondie parce qu'ils ne sont habituellement pas présents en quantités significatives dans les minérais et concentrés de zinc et les produits du traitement du zinc. Toutefois, ils réagissent probablement de la même façon que l'aluminium parce qu'ils forment des oxydes plus stables que ce dernier (27). Les effets de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine, qui seraient également coprécipités avec le fer (III), n'ont pas été étudiés parce que ces éléments peuvent être facilement éliminés par volatilisation à l'état de bromures pendant l'étape de décomposition de l'échantillon.

APPLICATION DES MÉTHODES DE SÉPARATION DE L'INDIUM PAR COPRÉCIPITATION AVEC DU FER ET PAR EXTRACTION À DES MATIÈRES TYPES DU PCMR ET À DES PRODUITS DU TRAITEMENT DU ZINC

Le tableau 3 montre les résultats obtenus par SEAF lorsque les méthodes de séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer et par extraction décrites dans la section expérimentale ci-dessus étaient appliquées à des matières types homologuées du PCMR et à des produits réels du traitement du zinc. Le tableau 4 montre les résultats obtenus par SEAF pour des matières du PCMR auxquelles une quantité connue de l'indium était additionnée. Pour faire ces travaux, la méthode d'extraction utilisée au CANMET (1) était modifiée en augmentant le rapport phase organique/phase aqueuse de 0,4/1 à 1/1 pendant l'étape d'extraction pour assurer l'extraction complète d'au moins 500 µg d'indium. Le dosage final par SEAF était fait dans un milieu d'acide nitrique à 2% contenant 2000 µg de potassium par mL et non dans le milieu d'acide chlorhydrique dilué recommandé et 3 g d'acide ascorbique étaient additionnés avant l'étape d'extraction pour réduire tout le fer (III) présent. Le tableau 3 montre que les résultats obtenus pour les minerais et concentrés du PCMR par la méthode d'extraction concordent parfaitement entre eux et concordent bien avec les valeurs homologuées ou les valeurs indiquées avec des limites de confiance de 95%. D'après les résultats obtenus au cours de cette étude (0,066%) et certaines recherches faites antérieurement au CANMET par la méthode d'extraction (0,064%), on considère qu'il est probable que la valeur homologuée de la matière MP-1 est légèrement forte. Les résultats obtenus pour les matières du PCMR auxquelles de l'indium était additionné (tableau 4) concordent également bien avec la quantité totale calculée d'indium présent. Toutefois, les deux tableaux montrent qu'en général, la méthode de coprécipitation avec du fer - SEAF, qui comporte l'utilisation de l'aluminium comme tampon spectroscopique, est susceptible de provoquer des erreurs positives probablement à cause des effets cumulatifs des éléments coprécipités et retenus et, dans les cas où l'échantillon contient également de l'aluminium, parce que la concentration d'aluminium de la solution à doser finale est plus forte que celle de la solution étalon.

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus et ainsi que le montre le tableau 2, ces effets, particulièrement ceux causés par l'aluminium et le titane, introduisent une erreur positive dans les résultats, ce qui est certain d'après les valeurs indiquées pour MP-1 dans le tableau 3 et pour SU-1a et HV-1 dans le tableau 4. On ne sait pas si les produits du traitement du zinc indiqués dans le tableau 3 contenaient de l'aluminium ou du titane.

Tableau 2 - Effet de divers ions sur le dosage par SEAF de l'indium en milieu nitrique

Divers ions utilisés, mg/100 mL		In utilisé, µg/100 mL	In dosé, µg*	
			Sans coprécipitation avec du fer	Avec coprécipitation avec du fer
Al	25†	150	-	156
	50†	150	-	157
	100†	150	-	177
Mn(II)	50	40	40,6	-
	50	250	254	-
Ti(IV)	1	40	41,5	-
	1	250	256	-
	3	40	43,8	-
	3	250	254	-
	5	250	255	-
	10	40	61,1	-
	10	250	266	-
V(V)	5	150	-	154
	10	150	-	166
	50	150	-	196
Ti(IV) (1 mg) + V(V) (1 mg)		150	-	157
Ti(IV) (2 mg) + V(V) (2 mg)		150	-	165
Bi	50	40	42,0	-
	50	250	249	-
Pb	600	40	40,9	-
	600	250	249	-
Pb	500	40	-	39,7
	500	250	-	248
W(VI)	50	150	-	153
Zn	500	150	-	150
Mo(VI)	50	150	-	151
Cr(III)	10	150	-	151
Ca (100 mg) + Mg (100 mg) + Ni(II) (100 mg) + Cu(II) (100 mg) + Mn(II) (100 mg) + Co (50 mg)		150	-	149

*Les solutions à doser et étalons contenaient 1500 µg de fer (III) par mL, 1000 µg d'aluminium par mL, 2000 µg de potassium par mL et 5% d'acide nitrique en volume.

†Aluminium additionné aux solutions à doser avant l'étape de coprécipitation avec du fer.

Tableau 3 - Résultats obtenus par SEAF pour des minerais et concentrés de zinc du PCMR et pour des produits du traitement du zinc par les méthodes de séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer et par extraction

Échantillon	Composition nominale, %	Valeur homologuée PCMR In, µg/g	In dosé par SEAF, µg/g	
			Méthode de coprécipitation avec du fer	Méthode d'extraction
CZN-1 concentré de zinc	0,3 Al_2O_3, 10,9 Fe, 7,5 Pb, 30,2 S 44,7 Zn, 1,0 SiO_2	86 ± 17*	86,7, 90,5, 90,1	87,0, 86,8, 87,0
CPB-1 concentré de plomb	0,3 Al_2O_3, 8,4 Fe, 64,7 Pb, 17,8 S, 4,4 Zn, 0,7 SiO_2, 0,4 Sb, 0,9 CaO	14 ± 3*	13,9, 12,6	10,7, 11,2, 10,8
MP-1 minerai de zinc-étain-cuivre-plomb	3,6 Al, 5,7 Fe, 1,9 Pb, 11,8 S, 15,9 Zn, 19,4 Si, 0,8 As, 3,4 CaO, 2,4 Sn, 2,1 Cu, 0,07 Ti	0,069 ± 0,003%	696, 691, 696	659, 659, 659
MP-1a minerai de zinc-étain-cuivre-plomb	6,2 Fe, 4,3 Pb, 12,7 S, 19,0 Zn, 41,8 SiO_2, 1,3 Sn, 1,5 Ca, 1,4 Cu	0,033 ± 0,001%	355, 350, 350	330, 327, 328
Trop-plein du lit de grillage n°1	~60 Zn, ~10 Fe, ~2 S	-	194, 188	195, 191
Cyclone chaud du lit de grillage n°1	~60 Zn, ~10 Fe, ~2 S	-	189, 179	181, 181
Résidu du lessivage neutre	21,2 Zn, 32,9 Fe, 1,5 Pb	-	585, 600	569, 578
Résidu du lessivage du plomb et de l'argent	8,9 Zn, 22,0 Fe, 6,8 Pb	-	460, 450	448, 441
Précipité de jarosite	32,2 Fe, 1,3 Pb	-	625, 618	621, 600, 610
Minerais calcinés combinés pour lessivage	61,1 Zn, 9,8 Fe, 2,0 S	-	168, 162	167, 161, 157

*Valeur PCMR donnée à titre d'information seulement (non homologuée).

Tableau 4 - Résultats obtenus par SEAF pour des minerais et concentrés PCMR par des méthodes de séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer et par extraction

Échantillon et masse utilisés	Composition nominale, %	In présent dans l'échantillon, µg/g*	In total présent, µg, après addition de 50 µg	In dosé par SEAF, µg	
				Méthode de coprécipitation avec du fer	Méthode d'extraction
KC-1 minerai de zinc-plomb-cuivre-étain-argent (1 g)	0,8 Al, 16,1 Fe, 6,9 Pb, 28,1 S 20,1 Zn, 11,1 Si, 0,7 Sn	2,9, 3,1	53,0	55,6	52,0, 52,5
CCU-1 concentré de cuivre (0,5 g)	0,2 Al_2O_3, 30,8 Fe, 35,6 S, 3,2 Zn, 2,6 SiO_2, 1,1 MgO 24,7 Cu	34,6, 34,7	67,4	65,8	65,2, 68,0
(1 g)	" " "	-	84,7	-	83,3
SU-1a minerai de nickel-cuivre-cobalt (1 g)	5,0 Al, ~20 Fe, ~10 S, ~38 SiO_2, 3,5 Ca, 3,0 Mg, 1,2 Cu, 1,2 Ni	0,6, 0,5	50,6	70,5, 69,6	52,5, 49,7
HV-1 minerai de cuivre-molybdène (1 g)	6,6 Al, 1,9 Fe, ~35 S, 33,9 Si, 1,4 Ca, 0,5 Cu, 0,16 Ti	0,8, 0,3	50,6	71,4, 76,4	50,2, 49,5

*Indium dosé par la méthode d'extraction.

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS DANS LE DOSAGE DE L'INDIUM PAR SEAF ET SAAF

Parce que les effets d'interférence sont habituellement moins forts dans la SAAF que dans la SEAF, certaines solutions à doser restant après l'analyse des matières PCMR et des produits du traitement du zinc par SEAF ont été dosé par SAAF dans une flamme air-acétylène en utilisant les mêmes solutions étalons pour comparer les résultats. Une échelle agrandie dix fois était utilisée à cause de la faible sensibilité de l'indium dosé par la SAAF. Le tableau 5 montre que les résultats obtenus par SAAF pour la méthode d'extraction, dans laquelle l'indium est séparé des éléments de la matrice, concordent très bien avec les résultats obtenus par SEAF. Toutefois, quoique les résultats obtenus pour les matières PCMR aprés la séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer soient tous plus faibles que les résultats correspondants obtenus par SEAF ils sont, excepté pour CZN-1 et MP-1, encore plus élevés que les valeurs recommandées ou les quantités calculées présentes et plus élevés que les valeurs moyennes obtenues par la méthode d'extraction (tableaux 3 et 4). Comme l'indique la figure 3(a) (courbe a), cette erreur positive est causée en grande partie par la présence de quantités modérées d'aluminium dans l'échantillon parce que la concentration apparente d'indium augmente lorsque la concentration totale d'aluminium de la solution échantillon est plus forte que 1000 µg/mL. Les résultats obtenus pour SU-1a et HV-1 par SEAF et SAAF après séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer semblent également indiquer dans ces deux dosages finals que l'interférence de l'aluminium est plus forte dans les cas où ces concentrations de l'indium sont faibles.

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans la présente étude montrent que la meilleure méthode pour le dosage exact par des méthodes non ordinaires de l'indium dans les minerais et concentrés de zinc et les produits de traitement du zinc est celle qui est basée sur la séparation de l'indium des

Tableau 5 - Comparaison des dosages de l'indium par SEAF et SAAF

	Indium, dosé µg/g			
	Méthode de coprécipitation avec du fer		Méthode d'extraction	
Échantillon	SEAF	SAAF	SEAF	SAAF
CZN-1	90,1	85,9	86,8	87,7
CPB-1	-	-	11,2	11,9
MP-1	696	665	659	652
MP-1a	350	340	327	328
KC-1 + 50 µg In	-	-	52,5	50,0
CCU-1 + 50 µg In	-	-	65,2	65,6
SU-1a + 50 µg In	69,6	63,9	49,7	50,0
HV-1 + 50 µg In	76,4	62,0	49,5	48,8
Trop-plein du lit de grillage n°1	188	192	191	193
Cyclone chaud du lit de grillage n°1	179	182	181	178
Résidu du lessivage neutre	600	600	578	587
Minerais calcinés combinés pour lessivage	162	157	161	161
DA-6697 Jarosite-sodium contenant In	-	-	1035	1040
DA-6698 Jarosite-sodium contenant In	-	-	1057	1065
DA-6699 Jarosite-sodium contenant In	-	-	1052	1046
DA-6807 Résidu de jarosite	-	-	1038	1040

éléments de la matrice par extraction à l'état de bromure. Le tableau 6 montre que, par cette méthode, la précision des résultats pour une dose de 90 µg/g d'indium ou moins est meilleure si elle est déterminée par SEAF que par SAAF. Pour une dose de 1000 µg/g, les précisions de la SEAF et de la SAAF sont approximativement égales. À cause de son peu de sensibilité, la SAAF n'est pas recommandée pour le dosage de moins d'environ 1 µg/mL d'indium. Dans les conditions recommandées pour l'extraction de l'indium, l'or (III) et le thalium (III) sont complètement extraits à l'état de bromures, l'étain (II) et l'étain (IV) sont extraits en grande partie, le gallium, le molybdène (VI), l'antimoine (III), l'arsenic (III), le sélénium (IV) et le tellure (IV) sont extraits partiellement, et un peu de cuivre (II) est aussi extrait (28). Toutefois, jusqu'à environ 250 mg de cuivre peuvent être présents dans l'échantillon à doser sans causer d'erreur appréciable dans les résultats et, nous l'avons mentionné ci-dessus, l'étain, l'arsenic et l'antimoine peuvent être facilement éliminés par volatilisation à l'état de bromures pendant l'étape de décomposition de l'échantillon. Le sélénium est également éliminé par cette méthode. À l'exception du molybdène, on ne prévoit pas que, par comparaison avec la quantité d'indium, les autres éléments soient présents en quantités suffisantes dans les minerais et produits du traitement du zinc pour introduire une erreur significative dans le dosage final de l'indium par SEAF ou SAAF. La méthode d'extraction-SEAF est appropriée pour mesurer, dans les minerais et les matériaux connexes, des concentrations d'indium aussi faibles qu'environ 1 µg/g.

La précision des résultats obtenus par SEAF indiqués dans le tableau 6 pour les matières PCMR traitées par la méthode d'extraction et ceux qui sont indiqués dans le tableau 3 pour les mêmes matières et d'autres matières PCMR par les méthodes de séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer et par extraction est relativement bonne. Toutefois, la précision des résultats indiqués dans le tableau 3 pour les produits du traitement du zinc n'est pas, dans la plupart des cas, aussi bonne que la précision des résultats obtenus (tableau 6) pour le résidu de jarosite. Cette différence pourrait être causée, dans une certaine mesure, par l'hétérogénéité des échantillons parce que, bien que ceux-ci aient été broyés et très bien mélangés au début de la recherche, certains d'entre eux se sont agglutinés en globules dans les flacons au repos. Pour obtenir les résultats indiqués dans le tableau 3, des sous-échantillons de ces matières, sans autre mélange, ont été prélevés sur une période d'environ un mois. Pour l'essai de précision indiqué dans le tableau 6, des sous-échantillons du résidu de jarosite bien mélangés ont été prélevés sur une période de deux jours.

Tableau 6 - Précisions au sujet des dosages de l'indium par SEAF et SAAF après séparation par extraction

	Indium dosé, en µg/g				
	CPB-1	CZN-1		Résidu de jarosite DA-6806	
	SEAF	SEAF	SAAF	SEAF	SAAF
	11,2	86,8	87,7	1059	1059
	10,8	87,0	85,1	1059	1045
	10,7	87,0	86,2	1030	1037
	11,2	85,8	88,6	1033	1045
	11,4	86,5	89,0	1040	1064
Moyenne	11,1	86,6	87,3	1044	1050
Écart type	0,30	0,50	1,64	13,99	11,14
Écart type relatif, %	2,7	0,6	1,9	1,3	1,1

La méthode de séparation de l'indium par coprécipitation avec du fer décrite dans la présente étude, utilisée avec soit un dosage final par SEAF dans une flamme oxyde nitreux-acétylène, soit un dosage final par SAAF dans une flamme air-acétylène, peut être utilisée pour un dosage d'environ 100 µg/g ou plus d'indium dans les minerais et les matières connexes lorsqu'une grande exactitude n'est pas requise et si les échantillons ne contiennent pas plus qu'environ 10 µg d'aluminium. Pour le dosage final par SEAF, la concentration de titane ou de vanadium de l'échantillon ne doit pas excéder environ 1 mg. Pour le dosage final par SAAF, jusqu'à environ 10 mg de chacun de ces éléments peuvent être présents.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Methods for the analysis of ores, rocks and related materials (Second edition)"; Mines Branch Monograph 881; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 47-49; 1982.

2. Brandenburger, H. et Bader, H. "Flame emission photometry of ether solutions. Detection of gallium, indium and thallium in trace analysis"; Helv Chim Acta 47:353-358; 1964.

3. Hubert, A.E. et Lakin, H.W. "Atomic absorption determination of thallium and indium in geologic materials"; Geochem Explor Proc 4th Int Geochem Explor Symp; 1972, Denver; 383-387; 1973; Chem Abstr 81; 9369g; 1974.

4. Gomez Coedo, A., Dorado Lopez, M.T. et Sistiaga, J.M. "Application of atomic-absorption and plasma spectrometry (ICP) techniques to the determination of indium and thallium in zinc and its alloys"; Rev Metal (Madrid) 15:379-385; 1979; Chem Abstr 93: 60418x; 1980.

5. Popova, S. et Minchev, L. "Atomic-absorption determination of indium in mineral raw materials and industrial wastes"; Rudodobiv 35:25-27; Chem Abstr 93:87884h; 1980.

6. Britske, M.E., Tarasevich, N.I. et Savel'eva, A.N. "Determination of indium by flame photometry"; Sb Nauch Tr Gos Nauch-Issled Inst Tsvet Metal 27:108-116; 1967; Chem Abstr 70:25415x; 1969.

7. Spitzer, H. et Tesik, G. "Determination of indium in plant leach solutions of chloridizing roasting by means of atomic-absorption spectrometry"; Erzmetall 22:383-384; 1969; Chem Abstr 72:62467c; 1970.

8. Jones, A.E. et Lee, A.F. "The determination of thallium and indium in sulphide concentrates"; Nat'l Inst Metall (S. Africa) 2022; 1979.

9. Pilipenko, A.T. et Samchuk, A.I. "Extraction - atomic-absorption determination of indium in minerals"; Zh Anal Khim 34:2128-2133; 1979.

10. Aihara, M. et Kiboku, M. "Extraction and atomic absorption spectrophotometric determination of indium and tellurium by using potassium xanthates"; Bunseki Kagaku 30:295-299; 1981; Chem Abstr 95:54153g; 1981.

11. Aller, A.J. "Solvent extraction - flame spectrometric methods for the determination of indium in aluminum alloys"; Anal Chim Acta 134:293-300; 1982 (et références là-dedans).

12. Talapova, O.M. et Levin, I.S. "Extraction of indium with bis (2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and bis (2-ethylhexyl) hydrogen dithiophosphate and its atomic-absorption determination"; Izz Sib Otd Akad Nauk SSR Ser Khim Nauk 2:60-64; 1981; Chem Abstr 95: 34784k; 1981.

13. Clark, J.R. et Viets, J.G. "Multielement extraction system for the determination of 18 trace elements in geochemical samples"; Anal Chem 53:61-70; 1981.

14. Suschenko, V.G., Kopylova, L.A. et Fedyanina, A.V. "Determination of indium in iron slimes and cakes"; Sb Nauch Tr Vses Nauch-Issled Gornomet Inst Tsvet Metal 13:78-79; 1968; Chem Abstr 72:8937t; 1970.

15. Pickett, E.E. et Koirtyohann, S.R. "The nitrous oxide-acetylene flame in emission analysis - III. Aluminum, gallium, indium, thallium, germanium and tin"; Spectrochim Acta Part B 24:325-333; 1969.

16. Popham, R.E. et Schrenk, W.G. "Atomic absorption characteristics of gallium and indium"; ibid 24:223-233; 1969.

17. Nakahara, T. et Musha, S. "The atomic absorption spectrometric determination of indium in premixed inert gas (entrained air) - hydrogen flames"; Anal Chim Acta 80:47-59; 1975.

18. Haraguchi, H. et Fuwa, K. "Application of molecular-flame-absorption spectroscopy to the elucidation of chemical interferences in indium atomic absorption spectrometry"; Bull Chem Soc Jpn 48:3056-3059; 1975.

19. Fujiwara, K., Haraguchi, H. et Fuwa, K. "Response surface and atomization mechanism in air-acetylene flames. Acid interferences in atomic absorptions of copper and indium"; Anal Chem 47:1670-1673; 1975.

20. Gilbert, P.T. Jr. "Determination of indium by flame photometry"; Spectrochim Acta 12: 397-400; 1958.

21. L'Vov, B.V. "Atomic absorption spectrochemical analysis"; New York, Elsevier; 183-189; 1970.

22. Meloche, V.W., Ramsay, J.B., Mack, D.J. et Philip, T.V. "Determination of indium in aluminum bronze alloys by flame photometry"; Anal Chem 26:1387-1388; 1954.

23. Mulford, C.E. "Gallium and indium determinations by atomic absorption"; Atomic Absorption Newsletter 5:28-30; 1966.

24. Price, W.J. "Spectrochemical analysis by atomic absorption"; Londres, Heydon; 130-134; 1979.

25. Haraguchi, H., Shiraishi, M. et Fuwa, K. "Recombination reaction between indium and chlorine in air-acetylene flame observed by molecular flame absorption spectroscopy"; Chem Lett 3:251-254; 1973; Chem Abstr 78: 131667f; 1973.

26. Bernal, J.L., Del Nozal, Ma.J., Deban, L. et Aller, A.J. "Determination of indium in aluminum alloys by flame atomic-absorption spectroscopy and flame atomic-emission spectrometry"; Talanta 29:1113-1116; 1982.

27. Référence 21, p. 131.

28. De, A.K., Khopkar, S.M. et Chalmers, R.A. "Solvent extraction of metals"; Londres, Van Nostrand Reinhold; 215-219; 1970.

SONDAGE

L'opinion des lecteurs intéressés peut influencer l'orientation future des recherches à CANMET.

Nous vous invitons, donc, à évaluer le rapport - n° _____

Est-il utile?	Oui_____	Non_____
Traite-t-il d'un problème de l'industrie?	Oui_____	Non_____
Le sujet est-il prioritaire?	Oui_____	Non_____

Commentaires _____

_____

_____

Postez à: Rédacteur de CANMET, EMR, 555, rue Booth,
Ottawa, Ontario, K1A 0G1

Une copie gratuite de la REVUE DE CANMET sera envoyée sur demande.

CANMET REPORTS

Recent CANMET reports presently available or soon to be released through Printing and Publishing, Supply and Services, Canada (addresses on inside front cover), or from CANMET Publications Office, 555 Booth Street, Ottawa, Ontario, K1A 0G1:

Les récents rapports de CANMET, qui sont présentement disponibles ou qui le seront bientôt peuvent être obtenus de la direction de l'Imprimerie et de l'Edition, Approvisionnements et Services Canada (adresses au verso de la page couverture), ou du Bureau de vente et distribution de CANMET, 555, rue Booth, Ottawa, Ontario, K1A 0G1:

81-13E MA-2: A certified gold reference ore; H.F. Steger and W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/81-13E, ISBN 0-660-11149-7; Price: $2.50 Canada, $3.00 other countries.

82-1E Silica fume in concrete - preliminary investigation; G.G. Carette and V.M. Malhotra;
Cat. No. M38-13/82-1E, ISBN 0-660-11181-0; Price: $6.50 Canada, $7.80 other countries.

82-2E Impact of excessive aromatics in oil sand syndrudes on production and quality of middle distillate fuels; M.F. Wilson;
Cat. No. M38-13/82-2E, ISBN 0-660-11157-8; Price: $2.75 Canada, $3.30 other countries.

82-4E The chemistry, generation and treatment of thiosalts in milling effluents - A non-critical summary of CANMET investigations 1976-1982; edited and compiled by M. Wasserlauf and J.E. Dutrizac;
Cat. No. M38-13/82-4E, ISBN 0-660-11276-0; Price: $9.00 Canada, $10.80 other countries.

82-6E BL-2a and BL-4a: Certified uranium reference ores; H.F. Steger, W.S. Bowman and G. Zechanowitsch and R. Sutarno;
Cat. No. M38-13/82-6E, ISBN 0-660-11179-9; Price: $4.95 Canada, $5.95 other countries.

82-7E Small-scale continuous selective flotation of a New Brunswick massive sulphide ore; A.I. Stemerowicz, T.F. Berry, R.H. Bredin and G.W. Leigh;
Cat. No. M38-13/82-7E, ISBN 0-660-11247-7; Price: $5.50 Canada, $6.60 other countries.

82-8E Canadian R&D studies of partially briquetted coke oven charges; J.T. Price, J.F. Gransden and W.R. Leeder;
Cat. No. M38-13/82-8E, ISBN 0-660-11217-5; Price: $4.50 Canada, $5.40 other countries.

82-9E CANMET Review 1981-82; Staff of Technology Information Divison;
Cat. No. M38-13/82-9E, ISBN 0-660-11310-4; Price: $5.00 Canada, $6.00 other countries.

82-9F Revue de CANMET 1981-82; Staff of Technology Information Divison;
Cat. No. M38-13/82-9F; ISBN 0-660-91054-3; Price: $5.00 Canada, $6.00 other countries.

82-11E Summaries of CANMET energy research contracts; compiled by T.P. Lanzer;
Cat. No. M38-13/82-11E; ISBN 0-660-11327-9; Price: $6.75 Canada, $8.10 other countries.

82-14E MP-1a: A certified reference ore; H.F. Steger and W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/82-14E; ISBN 0-660-11234-5; Price: $2.50 Canada, $3.00 other countries.

83-3E Certified reference materials; compiled by H.F. Steger;
Cat. No. M38-13/83-3E; ISBN 0-660-11338-4; Price: $5.25 Canada, $6.30 other countries.

83-3F Matériaux de référence; compilé par H.F. Steger;
Cat. No. M38-13/83-3F; ISBN 0-660-91047-0; Price: $5.25 Canada, $6.30 other countries.

POOR

QUALITY

ORIGINAL